

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283861

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-101358

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.03.2000

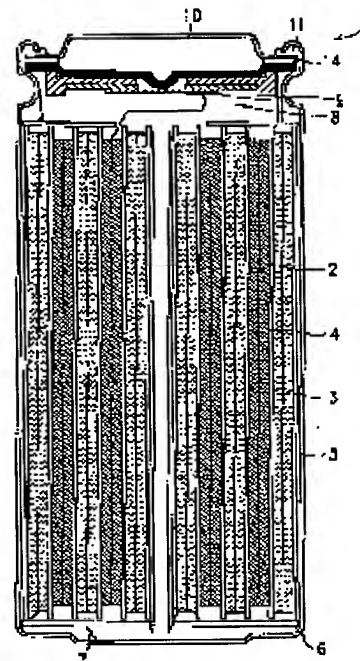
(72)Inventor : SUZUKI YUSUKE
SHIBUYA MASHIO
HARA TOMITARO

(54) BATTERY ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve ion conductivity in a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: An inorganic compound with relative dielectric constant of 12 or more is to be contained. With this, the degree of ionic dissociation of a lithium compound that is electrolyte salt included in a nonaqueous electrolyte existing in and around the electrode, is elevated. Thus, ion conductivity of the nonaqueous electrolyte existing in and around the electrode is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-283861

(P2001-283861A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | チヤード (参考) |
|---------------|-------|---------|-----------|
| H 0 1 M | 4/02 | H 0 1 M | 4/02 |
| | 4/02 | | 10/40 |
| | 10/40 | | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特開2000-101358 (P2000-101358)

(22) 出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)

(71) 出願人 000002165

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 鈴木 祐輔

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(73) 発明者 渋谷 真志生

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁護士 小池 晃 (外2名)

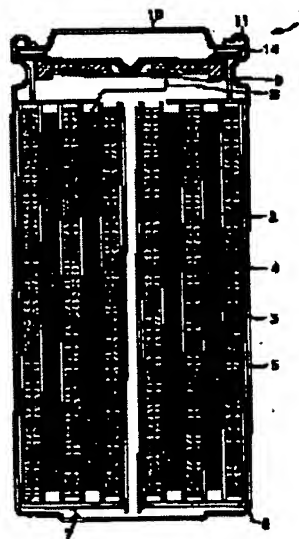
最良形式に説く

(54) 【発明の名称】 電池用電極及び非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解質におけるイオン伝導性を向上させる。

【解決手段】 比誘電率が1.2以上である無機化合物を含有させる。このことにより、電極内及び周囲に存在する非水電解質に含まれている電解質塩であるリチウム化合物のイオン解離度が向上する。このことにより、電極内及び周囲に存在する非水電解質のイオン伝導性が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体上に活物質を含む電極合利層が形成されてなる電池用電極において、上記電極合利層は、比誘電率 12 以上の無機化合物を含有することを特徴とする電極。

【請求項 2】 上記無機化合物は、強誘電性を有することを特徴とする請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】 上記無機化合物は、 BaTiO_3 、及び／又は TiO_2 であることを特徴とする請求項 2 記載の電極。

【請求項 4】 上記無機化合物は、常誘電性を有することを特徴とする請求項 1 記載の電極。

【請求項 5】 正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水電解質電池において、

上記正極及び／又は負極は、集電体上に活物質を含む電極合利層が形成されてなり、当該電極合利層が比誘電率 12 以上の無機化合物を含有する電池用電極であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 6】 上記無機化合物は、強誘電性を有することを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 上記無機化合物は、 BaTiO_3 、及び／又は TiO_2 であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 上記無機化合物は、常誘電性を有することを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質電池。

【請求項 9】 上記負極は、リチウムドーブ・脱ドーブし得る物質を活物質として含み、

上記正極は、リチウム複合酸化物を活物質として含むことを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池に使用される電極に関するものであり、さらに、この電極を用いた非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子機器用二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池及び鉛電池などが使用されてきた。近年では、電子技術の進歩に伴って電子機器の小型

化及び携帯化が進んでいることから、電子機器用の二次電池を高エネルギー密度化することが要求されるようになってきている。しかしながら、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池などでは放電電圧が低く、エネルギー密度を十分に高くすることができない。

【0003】このような状況から、近年、いわゆる非水電解質電池が盛んに研究開発されるようになってきている。非水電解質電池の特徴としては、放電電圧が高いこと、軽量であることなどを挙げることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、高エネルギー密度を有する非水電解質電池を実現するためには、電

極における活物質を高容量化すると共に、より多く非水電解質を電池中に封入することが必要である。一般に非水電解質電池は、活物質の他にセパレータ及び集電体などから構成されるが、これらの部材は充放電に関与しないことから、非水電解質電池を高エネルギー密度化するためには、非水電解質電池内における体積ができるだけ小さいことが望ましい。

【0005】セパレータ及び集電体を減らす方法として、活物質の厚さをできるだけ厚く形成し、電極面積をできるだけ小さく形成するという方法が挙げられる。しかしながら、活物質を厚く形成することは負荷特性を低下させることにつながるということが一般的に知られており、高い負荷特性を維持したまま活物質を厚く形成することは非水電解質や電極の作製方法を最適なものとする上でも不可能であった。

【0006】本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、非水電解質電池に適用したときに、負荷特性が高くなる電極を提供することを目的とする。また、活物質を厚く形成したときにも、高い負荷特性を有する非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記非水電解質電池としては、リチウムの溶解・析出を利用したリチウム電池や、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブを利用したリチウムイオン電池等が知られているが、いずれの電池においても、リチウムイオンの電解質中での伝導性が電池性能に大きく関わっている。

【0008】したがって、高容量で、且つ負荷特性、低温特性、サイクル特性に優れた電池を実現するには、非水電解質電池の電解質中のリチウムイオンのイオン伝導性を如何に高めるかが重要な課題となる。

【0009】このような観点から鋭意研究を行った結果、発明者らは、負極及び正極などの電池用電極におけるイオン伝導性を向上させることが、非水電解質全体のイオン伝導性向上に大きく寄与することを見いだすに至った。

【0010】上述の目的を達成するために、本発明の電極は、集電体上に活物質を含む電極合利層が形成されてなる電池用電極において、上記電極合利層は、比誘電率 12 以上の無機化合物を含有することを特徴とする。

【0011】また、本発明に係る非水電解質電池は、正極、負極及び非水電解質を備えてなる。そして、上記正極及び／又は負極は、集電体上に活物質を含む電極合利層が形成されてなり、当該電極合利層が比誘電率 12 以上の無機化合物を含有する電池用電極であることを特徴とする。

【0012】電極中に誘電性を有する無機化合物を添加すると、この無機化合物は、電極合利層中、又は電極近傍に存在する非水電解質中の電解質塩（リチウム塩）の

解離度を向上させる。そして、電極合剤中、又は電極近傍に存在する非水電解質においては、イオン伝導性が大幅に向上される。このために、電極合剤が厚く形成されたとしても、電極合剤中におけるイオン伝導性が良好なものとなる。そして、この電極を非水電解質電池に適用したときにも、負荷特性が良好なものとなる。

【0013】また、この電極を使用した非水電解質電池においては、電極合剤中におけるリチウムイオンの伝導性が良好なものとなり、電池系全体の内部インピーダンスが低減されて、優れた負荷特性、低温特性が実現される。また、リチウムイオンのイオン伝導性の向上は、高容量化やサイクル特性の点でも有利であり、これら特性も向上する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した電極や非水電解質電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0015】なお、以下では、電極及び非水電解質電池を構成する各層の構成や材料等について例示するが、本発明は、例示する非水電解質電池に限定されるものではなく、所望とする目的や性能に応じて各層の構成や材料などを適宜変更すればよい。

【0016】電池用電極は、例えば金属などからなる集電体上に、活物質を含む電極合剤層が形成されてなる。この電極合剤層は、電極が正極であれば、後述するような正極活物質を含み、電極が負極であれば、後述するような負極活物質を含む。更に、必要に応じて結着剤及び導電剤などが加えられる。

【0017】本発明の電池用電極においては、これらに加えて比誘電率が1.2以上である無機化合物が含まれている。

【0018】比誘電率が1.2以上である無機化合物としては、強誘電性を有するものと、常誘電性を有するものがあるが、比誘電率が1.2以上であれば何れであってもよい。また、比誘電率が高い方が望ましい。強誘電性を有する無機化合物の具体例としては、 BaTiO_3 、 TiO_2 等が挙げられる。また、常誘電性を有する無機化合物の例としては、 BaO 等が挙げられる。

【0019】これらの物質は化学的に安定であるため、非水電解質に対して不溶性もしくは難溶性である。また、イオンとして解離することもない。また、これらの物質は電気化学的にも安定であるため、電極と反応することもない。

【0020】以上の説明からも明らかなように、本発明を適用した電池用電極は、電極合剤層中及び電極近傍に存在する非水電解質中の電解質塩の解離度が向上し、イオン伝導性が向上する。このため、非水電解質電池に適用したときにも、電池の負荷特性が良好なものとなる。

【0021】以下、本発明を適用した電極を使用して作製した非水電解質電池について説明する。

【0022】非水電解質電池1は、図1に示すように、帯状の正極2と、帯状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された電池素子が、電池缶5の内部に収容されてなる。そして、電池缶5には非水電解質が注入される。

【0023】正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0024】正極活物質としては、目的とする電池の種類に応じて、金属化合物、金属炭化物、又は特定の高分子を使用することができる。

【0025】例えば、リチウムの溶解・析出を利用したリチウム電池とする場合、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含まない金属化合物あるいは炭化物、さらにはポリアセチレン、ポリピロール等の高分子を使用することもできる。

【0026】リチウムイオンのドーブ・脱ドーブを利用したリチウムイオン電池とする場合には、 Li_xMO_2 （式中Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上、1.10以下である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （式中、 $0 < y < 1$ である。）、 LiMn_2O_4 、 LiMPO_4 （式中MはFe等、一種以上の遷移金属を表す）等を挙げることができる。

【0027】リチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極活物質には、これらの正極活物質の複数を併せて使用してもよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極活物質を形成するときには、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0028】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0029】負極活物質としては、例えば、リチウムの溶解・析出を利用したリチウム電池とする場合、金属リチウムや、リチウムを吸蔵・放出することが可能なリチウム合金等を用いることができる。

【0030】リチウムイオンのドーブ・脱ドーブを利用したリチウムイオン電池とする場合には、難黒鉛化炭素系や黒鉛系の炭素材料を使用することができる。より具体的には、黒鉛類、メソカーボンマイクロピース、メソフェースカーボンファイバー等の炭素繊維、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼

成体（フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、及び活性炭などの炭素材料を使用することができる。このような材料から負極を形成するときには、公知の結着剤などを添加することができる。

【0031】非水電解質は、電解質塩を非水溶媒に溶解して調製される。

【0032】非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメトキシエタン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、酪酸メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、プロピオン酸メチル等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数を混合して使用してもよい。

【0033】電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等のうち少なくとも1つの化合物を使用することが望ましい。

【0034】以上の正極2と、負極3とを、セパレータ4を介して密着させ、巻巻型に多数巻回することにより電池素子が構成される。

【0035】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに電池素子を収納する。

【0036】そして負極3の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に接続する。これにより、電池缶5は、負極3と導通されることとなり、非水電解液電池1の外部負極端子となる。

【0037】また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用導板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用導板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極端子となる。

【0038】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、先に述べたように電解質塩を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0039】最後に、アスファルトを塗布した絶縁対口ガasket 11を介して電池缶5をかきしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0040】以上の構成の非水電解液電池1は、正極2又は負極3、あるいはそれらの両方に比誘電率が12以上の無機化合物が含有されている。この比誘電率が12

以上の無機化合物は、正極2に含有される場合には正極合剤中に加えられ、負極3に含有される場合には負極合剤中に加えられ、このため、電極合剤層中又は電極の近傍に存在する非水電解質の解離度が向上し、イオン伝導性が良好となる。

【0041】以上の説明からも明らかなように、非水電解液電池1は、正極2又は負極3、あるいはそれらの両方に比誘電率が12以上の無機化合物が含有されているため、電極合剤層中又は電極の近傍に存在する非水電解質の解離度が向上し、イオン伝導性が良好となる。このため、非水電解液電池1全体のイオン伝導性が良好なものとなり、内部インピーダンスが低減される。また、非水電解液電池1は、正極2又は負極3、あるいはそれらの両方の活物質を厚く形成しても負荷特性が良好なものとなる。

【0042】したがって、優れた負荷特性、低温特性が実現されるばかりが、高容量化が図られ、サイクル特性も大幅に改善される。

【0043】なお、本実施の形態に係る非水電解液電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはない。また、図2及び図3に示すような薄型や、大型などの種々の大きさにすることができ、

【0044】また、上記においては、液系の非水電解質を使用し電池缶を使用した例について説明してきたが、例えば、上記非水電解質としてゲル状電解質や固体電解質等を使用した場合には、電池缶を用いずラミネートフィルムを外装材とする薄型電池とすることもできる。

【0045】ゲル状電解質や固体電解質は、基本的に、電解質塩、この電解質塩を溶解する非水溶媒、非水溶媒を保持する高分子マトリクスからなる。

【0046】ここで、非水溶媒や電解質塩としては、液系の非水電解質と同様の非水溶媒、電解質塩を使用することが可能である。

【0047】高分子マトリクスとしては、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメタクリルニトリル等が挙げられ、使用形態（ゲル状、固体状等）等に応じてこれらから選択して使用される。

【0048】図2及び図3は、薄型の形状を有する非水電解液電池20の構成例を示すものであり、この非水電解液電池20は、正極活物質層を有する正極21と、負極活物質層を有する負極22とが、セパレータ23を介して重ね合わされることによって形成された電池素子24が、外装フィルム25の内部に封入されてなる。

【0049】上記正極21の集電体は正極リード26と接続されており、負極22の集電体は負極リード27と接続されている。そして、これら正極リード26及び負極リード27は、外装フィルム25とのシール部に樹脂フィルム28が介在され、絶縁性が確保されるとともに

に、一端が外部に引き出されている。

【0050】また、上記正極21と負極22の活物質層上には、それぞれゲル状電解質層が含まれ固化されており、これらゲル状電解質層が互いに対向するように正極21と負極22とがセパレータ23を介して重ね合わされている。

【0051】したがって、正極21及び負極22にもゲル状電解質、あるいはこれに含まれる電解質塩が溶解された非水溶媒が一部含まれる。

【0052】このとき、正極21又は負極22、あるいはそれら両方に比容量が12以上の無機化合物を含有させれば、先の非水電解質電池1と同様、内部インピーダンスが低減され、負荷特性、低温特性、容量、サイクル特性が大幅に改善される。

【0053】

【実施例】次に、本発明を適用した非水電解質電池におけるサイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性について、実施例に基づいて説明する。

【0054】実施例1

まず、負極を作製した。まず、粉碎した黒鉛粉末を80重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを10重量部とを混合し、負極合剤を作製した。次に、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次に、これに対して10重量部のBETIO₃を加えて均一に分散させた。次に、これを負極集電体となる厚さが10 μ mであり、帯状である銅箔の片面に均一に塗布した後乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって負極を作製した。

【0055】つぎに、正極を作製した。まず、LiCO₃とCoCO₃とを0.5モル対1.0モルの比で混合し、これに対して空気中において900℃で5時間の焼成を施すことによって、LiCO₂を作製した。次に、このLiCO₂を85重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを3重量部とを混合して正極合剤を作製した。次に、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次に、5重量部のBETIO₃を加えて均一に分散させた。次に、これを正極集電体となる厚さが20 μ mであり、帯状であるアルミニウム箔の片面に均一に塗布した後乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって正極を作製した。

【0056】つぎに、非水電解質を作製した。炭酸エチレン(EC)を1.5重量部と、炭酸プロピレン(PC)を1.5重量部と、炭酸ジエチル50重量部と、電解質塩であるLiPF₆を20重量部とを混合し、非水電解質を作製した。

【0057】最後に、正極と負極とを多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して圧着し、巻層体を形成した。そして、巻層体を電池缶へ収容し、非水

電解質を注入して非水電解質電池を作製した。

【0058】実施例2

まず、負極を作製した。まず、粉碎した黒鉛粉末を71、1重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを8、9重量部とを混合し、負極合剤を作製した。次に、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次に、これに対して20重量部のBETIO₃を加えて均一に分散させた。次に、これを負極集電体となる厚さが10 μ mであり、帯状である銅箔の片面に均一に塗布した後乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって負極を作製した。

【0059】つぎに、正極を作製した。まず、LiCO₃とCoCO₃とを0.5モル対1.0モルの比で混合し、これに対して空気中において900℃で5時間の焼成を施すことによって、LiCO₂を作製した。次に、このLiCO₂を72、4重量部と、結着剤である黒鉛を5、1重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを2、5重量部とを混合して正極合剤を作製した。次に、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次に、20重量部のBETIO₃を加えて均一に分散させた。次に、これを正極集電体となる厚さが20 μ mであり、帯状であるアルミニウム箔の片面に均一に塗布した後乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって正極を作製した。

【0060】つぎに、非水電解質を作製した。炭酸エチレン(EC)を1.5重量部と、炭酸プロピレン(PC)を1.5重量部と、炭酸ジエチル50重量部と、電解質塩であるLiPF₆を20重量部とを混合し、非水電解質を作製した。

【0061】最後に、正極と負極とを多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して圧着し、巻層体を形成した。そして、巻層体を電池缶へ収容し、非水電解質を注入して非水電解質電池を作製した。

【0062】実施例3

正極活物質及び負極活物質に対してBETIO₃の代わりにTiO₂を加えた以外は、実施例1と同様の方法によって非水電解質電池を作製した。

【0063】実施例4

負極を作製するときに、粉碎した黒鉛粉末を90重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを10重量部とを混合した以外は、実施例1と同様の方法によって非水電解質電池を作製した。

【0064】実施例5

正極を作製するときに、LiCO₂を90、5重量部と、結着剤である黒鉛を5、3重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを3、2重量部とを混合した以外は、実施例1と同様の方法によって非水電解質電池を作製した。

【0065】実施例6

正極活物質及び負極活物質に対して BaTiO_3 の代わりに BaO を加えた以外は、実施例1と同様の方法によって非水電解質電池を作製した。

【0066】実施例7

まず、正極活物質及び負極活物質を実施例1と同様の方法によって作製した。

【0067】つぎに、ゲル状電解質を作製した。まず、炭酸エチレン(EC)を12重量部と、炭酸プロピレン(PC)を12重量部と、電解質塩である LiPF_6 を6重量部とを混合して可塑剤を調整した。次に、これに対して分子重が600000であるブロック共重合ポリ(ビニリデンフルオリド-co-ヘキサフルオロプロピレン)を10重量部と、炭酸ジエチルを60重量部とを混合して溶解させた。次に、これを負極活物質と正極活物質との片面に均一に塗布して含浸させた。そして、常温で8時間放置することによって炭酸ジエチルを気化させて除去し、ゲル状電解質を作製した。

【0068】最後に、上述したようにゲル状電解質が塗布された正極活物質と負極活物質とを、ゲル状電解質が塗布された面を合わせて圧着し、電池素子を形成した。そして、この電池素子を外装フィルムへ収容し、2.5cm×4.0cm×0.3mmのサイズであるゲル状電解質電池を作製した。

【0069】実施例8

正極活物質において黒鉛粉末の代わりに Mg_2Si を加えた以外は、実施例1と同様の方法によって非水電解質電池を作製した。

【0070】比較例1

まず、負極を作製した。まず、粉砕した黒鉛粉末を90重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを10重量部とを混合し、負極合剤を作製した。次に、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次に、これを負極集電体となる厚さが10 μm であり、帯状である銅箔の片面に均一に塗布した後に乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって負極を作製した。

【0071】つぎに、正極を作製した。まず、 LiCoO_2 と CoCO_3 とを0.5モル対1.0モルの比で混合し、これに対して空気中において900℃で5時間の焼成を施すことによって、 LiCoO_2 を作製した。次に、この LiCoO_2 を90.5重量部と、結着剤である黒鉛を6.3重量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオリドを3.2重量部とを混合して正極合剤を作製した。次に、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次に、これを正極集電体となる厚さが20 μm であり、帯状であるアルミニウム箔の片面に均一に塗布した後に乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって正極を作製した。

【0072】つぎに、非水電解質を作製した。炭酸エチレン(EC)を15重量部と、炭酸プロピレン(PC)を15重量部と、炭酸ジエチル50重量部と、電解質塩である LiPF_6 を20重量部とを混合し、非水電解質を作製した。

【0073】最後に、正極と負極とを微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して圧着し、巻層体を形成した。そして、巻層体を電池缶へ収容し、非水電解質を注入して非水電解質電池を作製した。

【0074】比較例2

正極活物質及び負極活物質に対して BaTiO_3 の代わりに Al_2O_3 を加えた以外は、実施例1と同様の方法によって非水電解質電池を作製した。

【0075】比較例3

まず、正極活物質及び負極活物質を比較例1と同様の方法によって作製した。つぎに、ゲル状電解質を実施例7と同様の方法によって作製した。最後に、実施例7と同様の方法によって電池素子を形成して外装フィルムへ収容し、2.5cm×4.0cm×0.3mmのサイズであるゲル状電解質電池を作製した。

【0076】比較例4

正極活物質において黒鉛粉末の代わりに Mg_2Si を加えた以外は、比較例1と同様の方法によって非水電解質電池を作製した。

【0077】実施例1～実施例8、及び比較例1～比較例4で作製された非水電解質電池について、以下に示す方法によってサイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性を測定した。

【0078】＜サイクル寿命＞理論容量の2時間率放電(1/2C)において500回の充放電サイクル試験を行い、次のように評価した。まず、各電池に対して23℃で定電流定電圧充電を上限4.2Vまで10時間行った。次に、2時間率放電(1/2C)を終結電圧3.2Vまで行った。放電容量はこのように決定し、更に、これから求められる平均電圧から時間率放電での出力を、サイクル初期の5時間率放電(1/5C)に対する100分率として計算した。

【0079】＜負荷特性＞理論容量の1/3時間率放電(3C)を行い、次のように評価した。まず、各電池に対して23℃で定電流定電圧充電を上限4.2Vまで10時間行った。次に、1/3時間率放電(3C)を終結電圧3.2Vまで行った。放電容量はこのように決定し、更に、これから求められる平均電圧から各時間率放電での出力を、5時間率放電(1/5C)に対する100分率として計算した。

【0080】＜低温特性＞理論容量の2時間率放電(1/2C)を低温下で行い、次のように評価した。まず、各電池に対して23℃で定電流定電圧充電を上限4.2Vまで10時間行った。次に、2時間率放電(1/2C)を終結電圧3.2Vまで、-20℃にて行った。更

に、これから求められる平均電圧から時間率放電での出力を、常温（23℃）での5時間率放電（1/5C）に対する100分率として算出した。

【0081】上述した実施例1～実施例8及び比較例1

～比較例4について、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性を測定した結果を、表1に示す。

【0082】

【表1】

| | サイクル寿命(%) | 重負荷特性(%) | 低温特性(%) |
|------|-----------|----------|---------|
| 実施例1 | 88 | 73 | 77 |
| 実施例2 | 89 | 66 | 75 |
| 実施例3 | 86 | 72 | 74 |
| 実施例4 | 87 | 68 | 73 |
| 実施例5 | 87 | 62 | 71 |
| 実施例6 | 85 | 68 | 72 |
| 実施例7 | 92 | 81 | 64 |
| 実施例8 | 70 | 71 | 68 |
| 比較例1 | 85 | 80 | 70 |
| 比較例2 | 89 | 73 | 60 |
| 比較例3 | 89 | 71 | 57 |
| 比較例4 | 89 | 71 | 58 |
| 比較例5 | 65 | 62 | 54 |

【0083】表1から、正極活物質中に BaTiO_3 が5重量部～20重量部含まれており、負極活物質中に BaTiO_3 が10重量部～20重量部含まれている実施例1及び実施例2は、 BaTiO_3 が含まれていない比較例1と比較して、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が向上していることが判明した。

【0084】また、正極活物質 TiO_2 が5重量部含まれており、負極活物質中に TiO_2 が10重量部含まれている実施例3においても、 TiO_2 が含まれていない比較例1と比較して、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が向上していることが判明した。

【0085】また、正極活物質中にのみ BaTiO_3 が5重量部含まれている実施例4においても、 BaTiO_3 が含まれていない比較例1と比較して、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が向上していることが判明した。

【0086】また、負極活物質中にのみ BaTiO_3 が10重量部含まれている実施例5においても、 BaTiO_3 が含まれていない比較例1と比較して、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が向上していることが判明した。

【0087】また、正極活物質中に BaO が5重量部含まれており、負極活物質中に BaO が10重量部含まれている実施例6においても、 TiO_2 が含まれていない比較例1と比較して、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が向上していることが判明した。

【0088】また、正極活物質中に BaTiO_3 が5重量部含まれており、負極活物質中に BaTiO_3 が10重量部含まれており、且つ非水電解質としてゲル状電解質が使用されている実施例7においても、 BaTiO_3 が含まれていない比較例3と比較して、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が向上していることが判明した。

【0089】また、正極活物質中に BaTiO_3 が5重

量部含まれており、負極活物質中に BaTiO_3 が10重量部含まれており、且つ正極活物質において黒鉛粉末の代わりに Mg_2Si が使用されている実施例8においても、 BaTiO_3 が含まれていない比較例4よりも、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が向上していることが判明した。

【0090】また、正極活物質中に比誘電率が12未満である Al_2O_3 が5重量部含まれており、負極活物質中に比誘電率が12未満である Al_2O_3 が10重量部含まれている比較例2においては、正極活物質中に BaTiO_3 が5重量部含まれており、負極活物質中に BaTiO_3 が10重量部含まれている実施例1と比較して、サイクル寿命、重負荷特性、及び低温特性が低下していることが判明した。

【0091】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る電極においては、比誘電率が12以上である無機化合物が含まれているため、電極内及び周囲に存在する非水電解質に含まれる電解質塩であるリチウム化合物の溶解度が向上する。

【0092】また、上記電極を用いた非水電解質電池では、電極合剤層中又は電極の近傍に存在する非水電解質の溶解度が向上し、イオン伝導性が良好となる。このため、非水電解質電池全体のイオン伝導性が良好なものとなり、内部インピーダンスが低減される。また、本発明に係る非水電解質電池は、正極又は負極、あるいはそれらの両方の活物質を厚く形成しても負荷特性が良好なものとなる。

【0093】したがって、優れた負荷特性、低温特性が実現されるばかりが、高容量化が図られ、サイクル特性も大幅に改善される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解質電池の実施の一形態を示す縦断面図である。

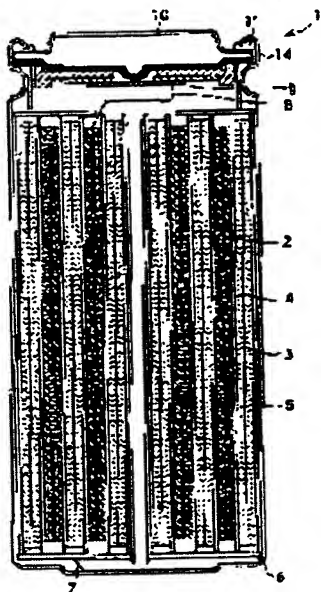
【図2】本発明を適用した非水電解質電池の他の実施の形態を示す平面図である。

【図3】同非水電解質電池の断面図である。

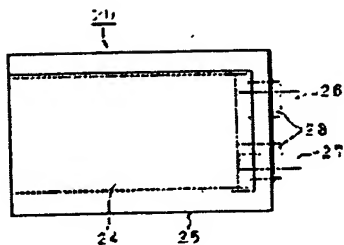
【符号の説明】

0 非水電解質電池、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5 電池缶、6 絶縁板、7 負極リード、8 正極リード、9 電流遮断用導板、10 電池蓋、11 絶縁封口ガasket

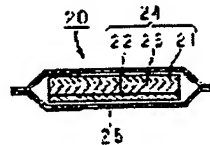
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 原 富太郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ06 AK02
AK03 AK05 AK16 AL06 AL07
AL08 AL12 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14
DJ08 EJ05 HJ16
5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 BA16
BA17 CA02 CA07 CA08 CA09
CA11 CA20 CB07 CB08 CB09
CE12 DA09 EA12 FA05 HA16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.